

013535176 **Image available**

WPI Acc No: 2001-019382/ 200103

Photosetting composition, comprises addition polymerizable compound having ethylenically unsaturated bond, siloxane compound or vinyl resin, optical radical generator and optical acid generator

Patent Assignee: NIPPON PAINT CO LTD (NIPA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000275859	A	20001006	JP 9986052	A	19990329	200103 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9986052 A 19990329

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000275859	A	14	G03F-007/075		

Abstract (Basic): JP 2000275859 A

NOVELTY - A photosetting composition comprises:

(a) an addition polymerizable compound having an ethylenically unsaturated bond;

(b) a siloxane compound having at least two alkoxy groups directly coupled with the Si, or a vinyl resin;

(c) an optical radical generator; and

(d) an optical acid generator.

DETAILED DESCRIPTION - In the component (b), the siloxane compound is of formula (I);

R1-R6=groups where at least two are 1-100C alkoxy group and the others are 1-100C organic group optionally having O, N, S and Si, where a part of or all the hydrogen atoms in the organic group are optionally substituted by fluorine atom, or fluorine atom and chlorine atom; and n=0-100.

USE - The composition is used in optical parts such as optical interference films, optical transmission films and holograms.

pp; 14 DwgNo 0/4

JP2000275859A

2000-10-6

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-275859(P2000-275859
A)

(43)【公開日】

平成12年10月6日(2000. 10. 6)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 275859 (P2000 -
275859A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 October 6 days (2000.10 . 6)

Public Availability

(43)【公開日】

平成12年10月6日(2000. 10. 6)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 October 6 days (2000.10 . 6)

Technical

(54)【発明の名称】

光硬化性組成物

(51)【国際特許分類第7版】

G03F 7/075 511

C08L 83/06

C09D 5/00

G02B 1/10

5/28

G03F 7/004 503

7/027

G03H 1/02

// C09D183/04

【FI】

G03F 7/075 511

C08L 83/06

C09D 5/00 C

G02B 5/28

G03F 7/004 503 Z

7/027

G03H 1/02

(54) [Title of Invention]

PHOTOCURABLE COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

G03F 7/075 511

C08L 83/06

C09D 5/00

G02B 1/10

5/28

G03F 7/004 503

7/027

G03H 1/02

//C09D183/04

[FI]

G03F 7/075 511

C08L 83/06

C09D 5/00 C

G02B 5/28

G03F 7/004 503 Z

7/027

G03H 1/02

JP2000275859A

2000-10-6

C09D183/04

C09D183/04

G02B 1/10 Z

G02B 1/10 Z

【請求項の数】

[Number of Claims]

9

9

【出願形態】

[Form of Application]

OL

OL

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

14

14

【テーマコード(参考)】

[Theme Code (For Reference)]

2H0252H0482K0082K0094J0024J038

2 H0252H0482K0082K0094J0024J038

【Fターム(参考)】

[F Term (For Reference)]

2H025 AA00 AA13 AB14 AB20 AC01 AC08
AD01 BC12 BC14 BC31 BC43 BC45 BE00
BE07 CA00 CA41 CB13 CB14 CB15 CB16
CB33 CB41 CC02 CC17 DA13 2H048 GA05
GA33 2K008 DD13 FF17 2K009 AA05 CC22
CC24 CC42 4J002 BQ00W CD20X CF22X
CF24X CK02X CP05W CP07W CP08W EA048
EA049 EB128 ED026 ED088 EE038 EE058
EE059 EF046 EF076 EH076 EK068 EN118
EP016 EQ018 EQ019 ES008 ET009 EU118
EU188 EV248 EV298 EV308 EW048 EW138
EW178 EX017 EX027 EX037 EX067 EX087
EY018 EZ008 FD020 FD050 FD090 FD099
GH00 GP00 HA05 4J038 DB031 DB032 DL051
DL052 DL111 DL112 DL121 DL122 FA011
FA012 FA061 FA062 FA081 FA082 FA091
FA092 FA151 FA152 FA161 FA162 FA281
FA282 KA03 KA06 KA08 NA19 PA17 PB08
PB11 PC03 PC08 PC10

2 H025 AA00 AA13 AB14 AB20 AC01 AC08 AD01 BC 12
BC 14 BC 31 BC 43 BC 45 BE00 BE07 CA00 CA41
CB<SP>13</SP>C B14 CB15 CB16 CB33 CB41 CC02
CC17 DA13 2H048 GA05 GA33 2K008 DD13 FF17 2K009
AA05 CC22 CC24 CC42 4J002 BQ00W CD 20X CF22X
CF24X CK02X CP 05W CP 07W CP 08W EA048 EA049
EB128 ED026 ED088 EE038 EE058 EE059 EF046 EF076
EH076 EK068 EN118 European Patent 016 EQ018 EQ019
ES008 ET009 EU 118 EU 188 EV248 EV298 EV308 EW048
EW138 EW178 EX017 EX027 EX037 EX067 EX087 EY018
EZ008 FD020 FD050 FD090 FD099 GH00 GP00 HA05
4J038 DB0 31 DB032 DL051 DL052 DL111 DL112 DL121
DL122 FA011 FA012 FA061 FA062 FA081 FA082 FA091
FA092 FA151 FA152 FA161 FA162 FA281 FA282 ka 03
ka 06 ka 08 NA19 PA17 PB08 PB11 PC 03 PC 08 PC 10

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平11-86052

Japan Patent Application Hei 11 - 86052

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成11年3月29日(1999. 3. 29)

1999 March 29 days (1999.3. 29)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

JP2000275859A

2000-10-6

000230054

【氏名又は名称】

日本ペイント株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

寺西 卓

【住所又は居所】

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

瀬田 努

【住所又は居所】

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

川畑 政巳

【住所又は居所】

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】

青山 稔 (外1名)

Abstract

(57)【要約】

【課題】

酸素による塗膜表面の硬化阻害を防止できかつ塗膜内部の硬化性に優れた光硬化性組成物、および前記光硬化性組成物の塗膜を含む

000230054

[Name]

NIPPON PAINT CO. LTD. (DB 69-055-5370)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Oyodo Kita 2-1-2

(72) [Inventor]

[Name]

Teranishi table

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Neyagawa city Ikeda Nakamachi 19 - 17 Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370)

(72) [Inventor]

[Name]

Seta never

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Neyagawa city Ikeda Nakamachi 19 - 17 Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370)

(72) [Inventor]

[Name]

Kawabata Masami

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Neyagawa city Ikeda Nakamachi 19 - 17 Nippon Paint Co. Ltd. (DB 69-055-5370)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100062144

[Patent Attorney]

[Name]

Aoyama Tamotsu (1 other)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Offer of optical component which includes coating of photocurable composition, and aforementioned photocurable composition which can prevent hardening inhibition of coated

光学部品の提供。

【解決手段】

(a)エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、(b)Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、(c)光ラジカル発生剤および(d)光酸発生剤を含有する光硬化性組成物。

Claims

【特許請求の範囲】

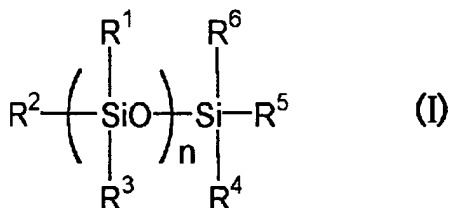
【請求項 1】

(a)エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、(b)Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、(c)光ラジカル発生剤および(d)光酸発生剤を含有する光硬化性組成物。

【請求項 2】

前記成分(b)において、Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物が、式(I):

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一または異なっていてよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 より任意に選ばれる少なくとも2つが炭素数1~100のアルコキシ基であり、およびそれら以外が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびケイ素原子を有するまたは有しない炭素数1~100の有機基であって、該有機基中の一部または全部の水素原子がフッ素原子またはフッ素原子および塩素原子で置換されていてもよく、および n は、0~100までの整数を表す。)で表されるものである、請求項1記載の光硬化性組成物。

【請求項 3】

前記(c)光ラジカル発生剤および光酸発生剤(d)の少なくとも一方がジアリールヨードニウム塩である請求項1または2記載の光硬化性組成物。

surface with oxygen and are superior in curability inside coating.

【Means to Solve the Problems】

siloxane compound or vinyl resin、(c) photoradical generator which 2 or more possesses alkoxy group which is connected directly to addition polymerizable compound、(b) Siatom which possesses (a) ethylenic unsaturated double bond at least and photocurable composition which contains (d) photo acid generator.

【Claim(s)】

【Claim 1】

siloxane compound or vinyl resin、(c) photoradical generator which 2 or more possesses alkoxy group which is connected directly to addition polymerizable compound、(b) Siatom which possesses (a) ethylenic unsaturated double bond at least and photocurable composition which contains (d) photo acid generator.

【Claim 2】

In aforementioned component (b), siloxane compound which 2 or more possesses the alkoxy group which is connected directly to Siatom at least, Formula (I):

【Chemical Formula 1】

It is something which is displayed with (In Formula, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 and R^6 may be identical or different, at least the two which is chosen in option with alkoxy group of carbon number 1~100, and other than those, has oxygen atom, nitrogen atom, sulfur atom and silicon atom from R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 and the R^6 or with organic group of carbon number 1~100 which it does not possess, hydrogen atom of one part or all in said organic group as for optionally substitutable; and n , displays integer up to 0 - 100 with fluorine atom or fluorine atom and chlorine atom.), photocurable composition which is stated in Claim 1.

【Claim 3】

photocurable composition which is stated in Claim 1 or 2 where at least one of aforementioned (c) photoradical generator and photo acid generator (d) is diaryl iodonium salt.

【請求項 4】

さらに(e)増感色素および/または(f)紫外線吸収剤も含む請求項 1~3 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

【請求項 5】

請求項 1~4 のいずれかに記載の光硬化性組成物を用いて形成される光学部品。

【請求項 6】

光反射防止用コーティングである請求項 5 記載の光学部品。

【請求項 7】

請求項 1~4 のいずれかに記載の光硬化性組成物を光照射により硬化させて基板上に形成される、屈折率の異なる上層および下層の 2 層から成る積層膜としての光干渉膜において、該上層が前記成分(b)の縮合物を含有しおよび該下層が前記成分(a)の重合体を含有し、該上層表面からの、前記 2 層の屈折率の相違によって形成される界面からのおよび前記基板からの反射光が互いに干渉することにより、干渉発色または干渉無反射する光干渉膜である請求項 5 記載の光学部品。

【請求項 8】

請求項 1~4 のいずれかに記載の光硬化性組成物を光照射により硬化させて基板上に形成される光高透過膜において、前記基板から離れた部位には主に前記成分(b)の縮合物がおよび前記基板と隣接する部位には主に前記成分(a)の重合体が局在し、それによって前記基板から離れた部位から基板と隣接する部位に向かって屈折率が徐々に変化し、および基板の屈折率と基板と隣接する部位の屈折率とをほぼ等しくすることにより、該基板と隣接する部位と前記基板とから形成される界面からの光反射を無くした光高透過膜である請求項 5 記載の光学部品。

【請求項 9】

透明基板上に請求項 1~4 のいずれかに記載の光硬化性組成物を用いて形成されたホログラム記録層を少なくとも 1 層含む体積型ホログラム。

salt.

【Claim 4】

Furthermore photocurable composition which is stated in any of the Claim 1~3 which also (e) sensitizing dye and/or (f) ultraviolet absorber includes.

【Claim 5】

optical component. which is formed making use of photocurable composition which is stated in any of Claim 1~4

【Claim 6】

optical component. which is stated in Claim 5 which is a light reflection prevention coating

【Claim 7】

Hardening photocurable composition which is stated in any of the Claim 1~4 with illumination, it is formed on substrate, said top layer contains condensate of aforementioned component (b) in optical interference membrane as the laminated film which consists of 2 layers of top layer and bottom layer where the index of refraction differs, and said bottom layer contains polymer of the aforementioned component (a), And due to fact that reflected light from aforementioned substrate interferes mutually from interface which is formed, with difference of index of refraction of aforementioned 2 layers from said top layer surface, the interference coloration or interference nonreflective optical component. which is stated in Claim 5 which is a optical interference membrane which is done

【Claim 8】

Hardening photocurable composition which is stated in any of the Claim 1~4 with illumination, in site which leaves from the aforementioned substrate in Mitsutaka permeable membrane which is formed on the substrate, mainly condensate of aforementioned component (b) and polymer of aforementioned component (a) localized does mainly to site which is adjacent with aforementioned substrate, In index of refraction changing gradually facing toward site which is adjacent with substrate from site which leaves from the aforementioned substrate with that and making index of refraction of substrate and index of refraction of site which is adjacent with substrate almost equal depending, optical component. which is stated in Claim 5 which is a Mitsutaka permeable membrane which loses light reflection from interface which is formed from site and aforementioned substrate which are adjacent with said substrate

【Claim 9】

volume type hologram. which 1 layer includes hologram recording layer which was formed making use of photocurable composition which on transparent substrate is stated in any of

記録層を少なくとも1層含む体積型ホログラム。

Claim 1~4 at least

Specification

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

【0001】

【発明の属する技術分野】

[Technological Field of Invention]

本発明は、得られる塗膜に高い表面硬化性および優れた光学特性を付与し得る光硬化性組成物およびそれを用いた光干渉膜、光高透過膜またはホログラム等の光学物品に関する。

this invention, high surface curing property and photocurable composition which can grant optical property which is superior and optical interference membrane which uses that, regards Mitsutaka permeable membrane or hologram or other optics goods in coating which is acquired.

【0002】

【0002】

【従来の技術】

[Prior Art]

可視光または近赤外光等の放射線露光により光反応を起して硬化する光硬化性組成物は、熱硬化性組成物に比べて、硬化設備の省スペース化や省エネルギー化が図れることから経済性に優れている。

Causing photoreaction with visible light, or near infrared light or other radiation exposure as for photocurable composition which it hardens, in comparison with thermosetting composition, from space-saving of hardening facility and fact that it can assure energy conservation it is superior in economy.

また、前記光硬化性組成物は、近年の環境保全および安全衛生の基準にも適合し得ることから、その利用分野が拡大してきており、例えば、レーザー走査記録による製版材料として、あるいはプリント回路形成用、更にはホログラム記録用の感光材料としての利用が期待されている。

In addition, from fact that it can conform to also environmental protection of recent years and reference of safety and hygiene, use field has expanded the aforementioned photocurable composition, or printed circuit forming, furthermore utilization as photosensitive material for hologram recording is expected with for example laser scan recording as photoengraving material.

【0003】

【0003】

光硬化性組成物の例として、紫外線硬化型塗料組成物は、従来、1 アクリル基含有モノマーまたはオリゴマーと光ラジカル発生剤を含有する系、および2 エポキシ基含有モノマーまたはオリゴマーと光酸発生剤を含有する系が知られている。

As example of photocurable composition, as for ultraviolet curing type paint composition, until recently, system which contains system, and 2 epoxy group containing monomer or oligomer and the photo acid generator which contain 1 acrylic group-containing monomer or oligomer and photoradical generator is known.

1 は、硬化速度が速く、原料のコストが安価で選択の自由度が大きいことを特徴とするが、その反面、フリーラジカルによるアクリル基の付加重合を硬化手段として使用するため、雰囲気中の酸素によって重合阻害が生じ、結果として、塗膜表面の硬化性が低下するという欠点を有する。

As for 1, curing rate is quick, cost of starting material degrees of freedom of selection is large with inexpensive, it makes feature, but in order on the other hand, with free radical addition polymerization of acrylic group to use, as hardening means polymerization inhibition occurs with oxygen in atmosphere, it possesses deficiency that curability of coated surface decreases as result.

そのため、このような従来既知の光硬化性組成物を用いて薄膜を形成する場合には、窒素雰囲気下で重合・硬化させる必要があり、作業性に問題があった。

Because of that, when thin film is formed making use of this kind of known photocurable composition until recently, it was necessary under the nitrogen atmosphere to polymerize & to harden, there was a problem in workability.

また、2 は、紫外線照射により酸発生剤から発生された酸を用いて主剤であるエポキシ基含有化合物の開環重合を起して重合・硬化するが、

In addition, 2, causing ring opening polymerization of epoxy group containing compound which is a primary agent making use of acid which occurs from acid generator by

水分や塩基性物質により重合・硬化阻害が生じることや、原料コストが高いこと等の問題点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、上記のような従来既知の光硬化性組成物に関する問題点を克服することであり、酸素による塗膜表面の硬化阻害を回避すると同時に、塗膜内部の硬化性も高めた光硬化性組成物を提供することである。

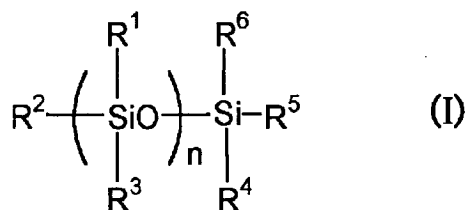
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a)エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、(b)Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2 つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、(c)光ラジカル発生剤、および(d)光酸発生剤を含有する光硬化性組成物を提供する。

本発明において、前記成分(b)中、Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2 つ以上有するシロキサン化合物は、下式(I):

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一または異なっていてよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 より任意に選ばれる少なくとも2 つが炭素数1~100のアルコキシ基であり、およびそれら以外が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびケイ素原子を有するまたは有しない炭素数1~100の有機基であって、該有機基中の一部または全部の水素原子がフッ素原子またはフッ素原子および塩素原子で置換されていてもよく、および n は、0~100 までの整数を表す。)で表されるものである。

本発明の好ましい態様において、前記成分(c)および(d)の少なくとも一方は、ジアリールヨードニウム塩である。

ultraviolet light illumination polymerizes& hardens, but polymerization *hardening inhibition occurs due to moisture and basic substance, it has possessed thing or other problem where raw material cost is high.

【0004】

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, as for objective of this invention, when as description above byfact that problem until recently regarding known photocurable composition is overcome, hardening inhibition of coated surface is evaded with the oxygen, simultaneously, it is to offer photocurable composition which also curability inside coating raises.

【0005】

[Means to Solve the Problems]

this invention offers siloxane compound or vinyl resin, (c) photoradical generator, which 2 or more possesses alkoxy group which is connected directly to addition polymerizable compound, (b) Siatom which possesses (a) ethylenic unsaturated double bond at least and photocurable composition which contains (d) photo acid generator.

Regarding to this invention, in aforementioned component (b), as for the siloxane compound which 2 or more possesses alkoxy group which is connected directly to Siatom at least, formula below (I):

[Chemical Formula 2]

It is something which is displayed with (In Formula, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and R^6 may be identical or different, at least the two which is chosen in option with alkoxy group of carbon number 1~100, and other than those, has oxygen atom, nitrogen atom, sulfur atom and silicon atom from R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and the R^6 or with organic group of carbon number 1~100 which it does not possess, hydrogen atom of one part or all in said organic group as for optionally substitutable; and n , displays integer up to 0 - 100 with fluorine atom or fluorine atom and chlorine atom.).

at least one of aforementioned componenst (c) and (d) is diaryl iodonium salt in the embodiment where this invention is desirable.

本発明は、さらに(e)増感色素および/または(f)紫外線吸収剤も含み得る。

【0006】

本発明は、前記光硬化性組成物を用いて形成される光学部品も提供する。

光学部品には、反射防止用コーティングおよび光高透過膜も包含する。

また、本発明は、透明基板上に前記光硬化性組成物を用いて形成されたホログラム記録層を少なくとも 1 層含む体積型ホログラムも提供する。

【0007】

【作用】

本発明の光硬化性組成物は、以下の光反応により硬化すると考えられる。

本発明の光硬化性組成物に光が照射されると、組成物中に含まれる光ラジカル発生剤(c)からフリーラジカルが、または光酸発生剤(d)から酸がそれぞれ発生する。

前記成分(c)から発生したフリーラジカルは、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(a)を付加重合する。

あるいは、前記成分(d)から発生した酸は、成分(b)中の Si 原子に直結したアルコキシ基が、加水分解を起し、シラノール基(-Si-OH)を生成し、その後、このシラノール基が脱水縮合して、ポリシロキサン構造(-Si-O-Si-)が形成され硬化する。

【0008】

本発明の光硬化性組成物を用いた塗膜において、酸素による塗膜硬化の障害が生じず、表面および内部が完全に硬化する。

例えば、酸素による硬化障害が生じ得る塗膜表面では、前者の酸による-Si-O-C-結合の加水分解を介する硬化が優先的に起こる。

塗膜内部では、フリーラジカルによるラジカル付加重合により、前記成分(a)が付加重合して硬化される。

すなわち、本発明の光硬化性組成物を用いると、酸素存在雰囲気下においても優れた表面硬化性を発現し、内部から表面への未反応成分のブリードが発生することなく、良好な光学特性を有する薄膜を形成できる。

this invention can include furthermore (e) sensitizing dye and/or (f) ultraviolet absorber.

【0006】

this invention offers also optical component which is formed making use of theaforementioned photocurable composition.

It includes also coating and Mitsutaka permeable membrane for anti-reflection in optical component .

In addition, this invention offers also volume type hologram which 1 layer includes hologram recording layer which was formed on transparent substrate making use of theaforementioned photocurable composition at least.

【0007】

[Working Principle]

photocurable composition of this invention is thought that it hardens with the photoreaction below.

When light is irradiated to photocurable composition of this invention, from photoradical generator (c) which is included in composition free radical, or acid occurs respectively from photo acid generator (d).

addition polymerizable compound (a) which possesses ethylenic unsaturated double bond addition polymerization it does free radical which occurs from aforementioned component (c).

Or, as for acid which occurs from aforementioned component (d),alkoxy group which is connected directly to Siatom in component (b),hydrolysis forms derrick up and silanol group (-Si- OH), after that, this silanol group does dehydration condensation, polysiloxane structure (-Si- O-Si-) is formed and hardens.

【0008】

inhibition of coating hardening does not occur with oxygen in the coating which uses photocurable composition of this invention, surface and the internal harden completely.

With coated surface which hardening inhibition can occur with for example oxygen, with the acid of former -Si- O-C- hardening which minds hydrolysis ofconnection happens in preferential.

Inside coating, aforementioned component (a) addition polymerization doing with the free radical with radical addition polymerization, it is hardened.

When photocurable composition of namely, this invention is used, in under oxygen-containing atmosphere surface curing property which is superior can be revealed, thin film which possessessatisfactory optical property without bleed of unreacted component to the surface occurring from internal, can be formed

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第 1 態様である光硬化性組成物は、(a)エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、(b)Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも 2 つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、(c)光ラジカル発生剤、(d)光酸発生剤、および必要に応じて、(e)増感色素、および/または(f)紫外線吸収剤を含有する。

【0010】

本発明の光硬化性組成物に好適に使用されるエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(a)は、光照射により前記成分(c)から発生するフリーラジカルの作用によって付加重合を開始し、硬化する。

そのような化合物(a)の例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物と上記不飽和カルボン酸とのエステル；トリメチロールプロパングリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンと 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとの反応物、フタル酸のジグリシジルエステル等のエポキシドと上記不飽和カルボン酸との付加反応物；ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)等の多官能イソシアネート化合物と 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと上記ポリヒドロキシ化合物とから合成されるポリウレタンアクリレート類およびポリウレタンメタクリレート類；アクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、エチレンビスメタクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスメタクリルアミド等のアクリルアミド類およびメタクリルアミド類；ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル等のビニルエーテル類；および N-ビニルホル

can be formed.

【0009】

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

photocurable composition which is a first embodiment of this invention contains siloxane compound or vinyl resin, (c) photoradical generator, (d) photo acid generator, and according to need, (e) sensitizing dye, and/or (f) ultraviolet absorber which 2 or more possess alkoxy group which is connected directly to addition polymerizable compound, (b) Siatom which possesses (a) ethylenic unsaturated double bond at least.

【0010】

addition polymerizable compound (a) which possesses ethylenic unsaturated double bond which is used for ideal for the photocurable composition of this invention starts addition polymerization in action of free radical which occurs from aforementioned component (c) due to illumination hardens.

As example of that kind of compound (a), for example acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid or other unsaturated carboxylic acid: ethyleneglycol, tetraethylene glycol, ester; trimethylolpropane glycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, epichlorohydrin of neopentyl glycol, propylene glycol, 1, 2- butanediol, trimethylolpropane, pentaerythritol, tri pentaerythritol or other polyhydroxy compound and above-mentioned unsaturated carboxylic acid and 2 and 2-bis (4 -hydroxyphenyl) -propane diglycidyl ester or other epoxide of reaction product, phthalic acid and addition reaction product; hexamethylene diisocyanate, 2, 4- toluene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-methylene bis (phenyl isocyanate) or other polyfunctional isocyanate compound of above-mentioned unsaturated carboxylic acid and polyurethane acrylate and polyurethane methacrylate which are synthesized from acrylic acid ester or methacrylic acid ester and above-mentioned polyhydroxy compound which it possesses 2 -hydroxyethyl acrylate, 2- hydroxyethyl methacrylate, 2- hydroxypropyl acrylate, 2- hydroxypropyl methacrylate or other hydroxy group; acrylamide, ethylene bis acrylamide, ethylene bis methacrylamide, hexamethylene bis acrylamide, hexamethylene bis methacrylamide or other acrylamides and methacrylamides; butanediol divinyl ether, you can list cyclohexane dimethanol divinyl ether or other vinyl ethers; and N- vinyl formamide or other N- vinyl compound.

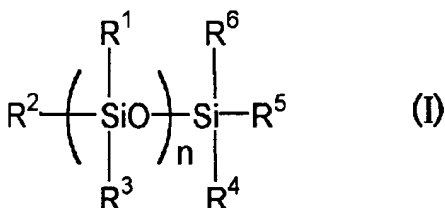
ムアミド等の N-ビニル化合物が挙げられる。

本発明では、上記成分(a)として最も好ましくは、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類を使用する。

【0011】

本発明で使用される成分(b)の一つである、Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも 2 つ以上有するシロキサン化合物は、一般に、式(I):

【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一または異なっていてよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 より任意に選ばれる少なくとも 2 つが炭素数 1~100 のアルコキシ基であり、およびそれら以外が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびケイ素原子を有するまたは有しない炭素数 1~100 の有機基であって、該有機基中の一部または全部の水素原子がフッ素原子またはフッ素原子および塩素原子で置換されていてもよく;および n は、0~100 までの整数を表す。)で表されるものであり、本発明の光硬化性組成物中に含有される後述の成分(d)から光照射により発生する酸の作用により、加水分解し、その後、脱水縮合する少なくとも 2 つ以上の-Si-O-C-結合を有するシロキサン化合物であれば特に限定されない。

【0012】

上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 から任意に選ばれる少なくとも 2 つは、Si 原子と関連して Si-O-C 結合を有する炭素数 1~100 のアルコキシ基であり、そのような基としては、メキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシ等のような炭素数 1~100 までの直鎖または分岐アルコキシ基;および/または前記アルコキシ基とメキシメタノール、メキシエタノール、エトキシメタノール、エトキシエタノール、イソプロポキシエタノール、ブトキシメタノール、ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエーテル、N-ジメチルアミノエタノール、ベンジル

With this invention, most preferably, acrylic acid ester or methacrylic acid ester is used above-mentioned component (a) as.

【0011】

It is a one of component (b) which is used with this invention, as for the siloxane compound which 2 or more possesses alkoxy group which is connected directly to Si atom at least, generally, Formula (I):

[Chemical Formula 3]

Being something which is displayed with (In Formula, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 and R^6 may be identical or different, at least the two which is chosen in option with alkoxy group of carbon number 1~100, and other than those, has oxygen atom, nitrogen atom, sulfur atom and silicon atom from R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 and the R^6 or with organic group of carbon number 1~100 which it does not possess, hydrogen atom of one part or all in said organic group as for optionally substitutable; and n , displays integer up to 0 - 100 with fluorine atom or fluorine atom and chlorine atom.), if hydrolysis it does due to illumination occurs with action of acid which from the later mentioned component (d) which is contained in photocurable composition of this invention, and after that, it is a siloxane compound which at least possesses-Si-O-C- connection of 2 dehydration condensation it does or more, especially it is not limited.

【0012】

In above Formula, at least as for two which from R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 and the R^6 is chosen in option, with alkoxy group of carbon number 1~100 which possesses Si-O-C bond in connection with Si atom, you can list the straight chain or branch alkoxy group; and/or aforementioned alkoxy group and methoxy methanol, methoxy ethanol, ethoxy methanol, ethoxy ethanol, isopropoxy ethanol, butoxy methanol, butoxy ethanol, propylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol, propylene glycol, propylene glycol monoethyl ether, N-dimethylamino ethanol to methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, t-butoxy or other carbon number 1~100 and various alkoxy group etc which are synthesized with alcohol exchange reaction of various alcohol of benzyl alcohol, phenol, 2-chloro

アルコール、フェノール、2-クロロエタノール、3-クロロプロパノール、トリメトキシシリルエタノール、2,3-ペンタフルオロプロパノール等の炭素数 1~100 の各種アルコールとのアルコール交換反応によって合成される各種のアルコキシ基等が挙げられる。

【0013】

また、上記式中の上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち、前記 Si-O-C 結合を有するもの以外の基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクタデシル、ビニル、アリル、ステリル、ベンジル等のような炭素数 1~100 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基;グリシドキシエチル、グリシドキシプロピル、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル等のような炭素数 1~30 までのエポキシアルキル基;フェニル、トルイル、ナフチル等のような炭素数 6~100 までのアリール基;アセチル、ベンゾイル等のような炭素数 2~30 までのアシル基;アミノエチル、N,N-ジメチルアミノエチル、N,N-ジエチルアミノプロピル等のような炭素数 2~100 までのアミノアルキル基;メルカプトメチル、メルカプトエチル等のような炭素数 1~100 までのメルカプトアルキル基;炭素数 1~100 までのハロアルキル基(ただし、含有されるハロゲンは、フッ素または塩素であって、具体的にはトリフルオロプロピル、ペンタフルオロプロピル、2-クロロエチル、トリフルオロアセチル、トリフルオロアセトキシプロピル等が挙げられる。);またはトリメチルシリル、ジメチルアリルシリル、メチルアリルフェニル、ジアリルメチルシリル、トリアリルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニル等のような炭素数 1~100 までのモノ、ジ-またはトリ-アルキルシリル基、モノ、ジ-またはトリ-アルケニルシリル基または炭素数 1~100 までのモノ、ジ-またはトリ-アリールシリル基から成る群より選ばれてよい。

【0014】

上式(I)中、0~100 までの整数であり得る。

n が 100 を超えると、得られる塗膜表面の硬化性が低くなるため、好ましくない。

【0015】

本発明において、前記成分(b)として好ましく使用される前記シロキサン化合物の例としては、n が 0 の場合、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン化合物;メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラ

ethanol, 3-chloropropanol, trimethoxy silyl ethanol, 2, 3-pentafluoropropanol or other carbon number 1~100 as that kind of basis.

【0013】

In addition, in above Formula in above Formula, inside R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and the R^6 , as for group other than those which possess the aforementioned Si-O-C bond, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, acyl group; aminoethyl, N, N-dimethylamino ethyl to aryl group; acetyl, benzoyl or other carbon number 2~30 to epoxy alkyl group; phenyl, tolyl, naphthyl or other carbon number 6~100 to alkyl group, alkenyl group or aralkyl group; glycidoxymethyl, glycidoxymethyl, (3 and 4-epoxy cyclohexyl) ethyl or other carbon number 1~30 of straight chain, branched or cyclic to hexyl, cyclohexyl, octadecyl, vinyl, allyl, styryl, benzyl or other, carbon number 1~100, haloalkyl group to mercapto alkyl group; carbon number 1~100 to amino alkyl group; mercapto methyl, mercapto ethyl or other carbon number 1~100 to N, N-diethyl aminopropyl or other carbon number 2~100 (However, as for halogen which is contained, with fluorine or chlorine, you can list trifluoropropyl, pentafluoropropyl, 2-chloroethyl, trifluoroacetyl, trifluoro acetoxy propyl etc concretely.); Or than group which consists of mono, di- or tri-aryl silyl group to the mono, di- or tri-alkyl silyl group, mono, di- or tri-alkenyl silyl group or carbon number 1~100 to trimethylsilyl, dimethyl allyl silyl, methyl allyl phenyl, diallyl methyl silyl, triallyl silyl, diphenylmethyl silyl, triphenyl or other carbon number 1~100 it is possible to be chosen.

【0014】

In above equation (I), you obtain with integer up to 0 - 100.

When n exceeds 100, in order curability of coated surface which is acquired low to do, it is not desirable.

【0015】

Regarding to this invention, when n 0 is as example of the aforementioned siloxane compound which is used desirably aforementioned component (b) as, tetramethoxy silane, tetraethoxysilane or other tetraalkoxysilane compound; methyl trimethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, ethyl triethoxysilane, propyl

ン、プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン化合物、ジメチルジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジメチルジメチルクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメチルジメチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシラン、ジメトキシ-3-メルカプトプロピルメチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジエトキシジビニルシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルメチルシラン、ジメチルジメチル-3-ピペラジノプロピルシラン、ジブトキシジメチルシラン等のジアルコキシシラン化合物等が挙げられる。

中でも、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシランまたはジメチルジエトキシシランが好ましい。

これらは、単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

あるいは、 n が 1 以上 100 以下の場合、前記成分(b)として好適なシロキサン化合物の例としては、ドデカメトキシシロキサン、ドデカエトキシシロキサン、ジ-(γ -グリシドキシプロピル)ドデカメトキシシロキサン、テトラ-(γ -グリシドキシプロピル)ビス(トリメトキシシリルエチル)ドデカメチルシロキサン、ビス(トリメトキシシリルエチル)ヘキサメチルテトラメトキシシロキサン、ジ(トリフルオロアセチル)ヘキサ(ペンタフルオロプロピル)テトラメトキシシロキサン等が挙げられる。

【0016】

本発明で使用される成分(b)のうち、上式(I)中、 n が 1 以上 100 以下のシロキサン化合物は、鎖状構造を有していても、あるいはネットワーク状構造を有していてもよく、いずれの構造を有するかは、分子中の Si 原子の結合状態によって区別される。

ネットワーク状構造を有するシロキサン化合物は、隣接するシロキシ基(すなわち-O-Si)の酸素原子と結合している数(結合数)が 3 または 4 である Si 原子を含むものであり、あるいは鎖状のシロキサン化合物は、Si 原子の、隣接する Si 原子との結合数は 2 である。

trimethoxysilane, propyl triethoxysilane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, vinyl trimethoxysilane, γ -glycidoxy propyl trimethoxysilane, the;ga -glycidoxy propyl triethoxysilane, the;ga -mercapto propyl trimethoxysilane, the;ga -methacryl oxy trimethoxysilane, the;ga -aminopropyl trimethoxysilane, 3, 4- epoxy cyclohexyl ethyl trimethoxysilane or other trialkoxysilane compound; dimethoxy dimethylsilane, diethoxy dimethylsilane, diethoxy diethyl silane, di methyl chlorosilane, diethoxy dichlorosilane, diethoxy silane and dimethyl di propoxy silane, diethoxy methylsilane, dimethoxy methyl — 3, 3 and 3 -trifluoropropyl silane, dimethoxy-3- mercapto propyl methylsilane, diethoxy you can list methyl vinyl silane, diethoxy divinyl silane, 3- methacryloxy propyl dimethoxy methylsilane, dimethoxy methyl — 3-piperazino propyl silane, dibutoxy dimethylsilane or other di alkoxysilane compound etc.

methyl trimethoxysilane, dimethyl dimethoxy silane, methyl triethoxysilane or dimethyl diethoxy silane is desirable even among them.

It is possible to use these, with alone, to jointly use 2 kinds or more is possible.

Or, when n is 1 or more 100 or below, you can list dodecamethoxy siloxane, dodecaethoxy siloxane, di-(γ -glycidoxy propyl) dodecamethoxy siloxane, tetra-(γ -glycidoxy propyl) bis(trimethoxy silyl ethyl) dodecamethyl siloxane, bis(trimethoxy silyl ethyl) hexamethyl tetra methoxy siloxane, di(trifluoroacetyl) hexa(pentafluoropropyl) tetra methoxy siloxane etc as example of preferred siloxane compound aforementioned component (b) as.

【0016】

Among component (b) which are used with this invention and in above equation (I), n as for siloxane compound of 1 or more 100 or below, also or having possessed the chain structure it has been allowed to have possessed network condition structure, no structure possesses, it is distinguished with bond state of Si atom in molecule.

As for siloxane compound possessing network condition structure, being something which includes Si atom where several (number of bonds) which have been connected with oxygen atom of siloxy group (Namely -O-Si) which is adjacent are 3 or 4, or as for siloxane compound of chain, Si atom, as for number of bonds of Si atom which is adjacent 2 is.

通常 Si 原子の原子価は 4 であるので、前記シロキサン化合物中に存在する Si 原子の中で結合数が 3 以下のものは、Si 原子以外に、アルコキシ基、炭化水素基または水素原子と結合している。

このような炭化水素基としては、炭素数 1~10 のハロゲンで置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数 6~14 の芳香族炭化水素基が好ましい。

脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、トリフルオロプロピル基およびノナフルオロヘキシル基等の鎖状のもの、およびシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような脂環式のもの等が挙げられる。

また、芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、ビフェニル基およびアントラシル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数 1~8 のものが挙げられる。

具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、オクチルオキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

前記成分(b)として使用される鎖状ポリシランの場合、Si 原子以外に結合している基としては、合成容易性の観点から、メチル基およびフェニル基が特に好ましい。

【0017】

本発明において前記成分(b)として好適に使用される市販のシロキサン化合物の例としては、三菱化学社製 MS-51(ポリメトキシポリシロキサン)等が挙げられる。

【0018】

あるいは、前記成分(b)として使用される Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも 2 つ以上有するビニル系樹脂は、Si 原子に直結したアルコキシ基を有するモノマーと、そのモノマーと共重合可能なモノマーとを共重合することにより調製できる。

Si 原子に直結したアルコキシ基を有するモノマーの具体例としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、デセニルトリメトキシシラン、4-ビニルフェニルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシ

Usually because atomic valency of Siatom is 4, number of bonds other than the Siatom, has connected those of 3 or less, with alkoxy group, hydrocarbon group or hydrogen atom in Siatom which exists in aforementioned siloxane compound.

As this kind of hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon group of optionally substitutable aliphatic hydrocarbon group, carbon number 6~14 is desirable with the halogen of carbon number 1~10.

As embodiment of aliphatic hydrocarbon group, things such as methyl group, propyl group, butyl group, hexyl group, octyl group, decyl group, trifluoropropyl group and nonafluoro hexyl group or other chain. And you can list those etc of alicyclic like cyclohexyl group, methyl cyclohexyl group.

In addition, you can list phenyl group, p- tolyl group, biphenyl group and anthrace Lu basis etc as the embodiment of aromatic hydrocarbon group.

As alkoxy group, you can list those of carbon number 1~8.

As embodiment, you can list methoxy group, ethoxy group, phenoxy group, octyloxy group, t- butoxy group etc.

In case of chain poly silane which is used aforementioned component (b) as,from viewpoint of synthetic ease, methyl group and phenyl group especially are desirable as basis which has been connected otherthan Siatom.

【0017】

Regarding to this invention, you can list Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) supplied MS-51 (poly methoxy polysiloxane) etc as example of commercial siloxane compound which is used for ideal aforementioned component (b) as.

【0018】

Or, it can manufacture vinyl resin which 2 or more possesses alkoxy group which is connected directly to Siatom which is used theaforementioned component (b) as at least, with monomer and monomer andcopolymerizes copolymerizable monomer possessing alkoxy group which is connecteddirectly to Siatom.

for example vinyl trimethoxysilane, vinyl triethoxysilane, vinyl methyl dimethoxy silane, allyl trimethoxysilane, decenyl trimethoxysilane, 4- vinyl phenyl trimethoxysilane, ;ga -acryloxy propyl trimethoxysilane, the;ga -methacryloxy propyl trimethoxysilane, the;ga -methacryloxy propyl triethoxysilane, the;ga -acryloxy propyl tributoxy you can list silane and the;ga -methacryloxy

シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0019】

また、上記モノマーと共重合可能なモノマーとしては、通常のラジカル重合に使用されるモノマーであってよく、例えば、不飽和芳香族化合物(例えば、スチレン)、不飽和酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸)、不飽和酸のアルキルエステル(例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート)、不飽和アミド(例えば、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド)等が挙げられる。

本発明では、前記成分(b)としてのビニル系樹脂を調製するために、これら1種または2種以上を使用してもよい。

【0020】

成分(b)として好適なビニル系樹脂は、上記2種のモノマーを、重合開始剤[例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機過酸化物、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物]をモノマー全量に対して0.1~10重量%用い、溶剤(例えば、イソプロパノール、ブチルセロソルブ、メキシプロパノール、エトキシプロパノール、メチルエチルケトン等)中において共重合することにより調製できる。

共重合条件の一つである重合温度は、特に、前者のモノマー中のSi原子に直結したアルコキシ基が共重合時に反応するのを抑制するために、レドックス系の開始剤(上記の無機過酸化物や有機過酸化物に、例えば、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤を併用した開始剤)を用いて40~60 deg C程度の低温で共重合するのが好ましい。

【0021】

本発明で好ましく使用される光ラジカル発生剤(c)は、光照射により直接、あるいは光硬化性組

propyl methyl dimethoxy silane etc as embodiment of monomer which possesses alkoxy group which is connected directly to Si atom.

【0019】

In addition, it is possible to be a monomer which is used for conventional radical polymerization as above-mentioned monomer and copolymerizable monomer, for example unsaturated aromatic compound (for example styrene), unsaturated acid (for example acrylic acid, methacrylic acid), alkyl ester of unsaturated acid (for example ethyl acrylate, butyl acrylate, ethylhexyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxybutyl acrylate, methyl methacrylate, butyl methacrylate, ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate), unsaturated amide (for example acrylamide, dimethyl acrylamide) etc can list.

With this invention, in order to manufacture vinyl resin aforementioned component (b) as, it is possible to use these one, two or more kinds.

【0020】

component (b) as it can manufacture preferred vinyl resin, by copolymerizing in while 0.1 - 10 weight% using and solvent (for example isopropanol, butyl cellosolve, methoxy propanol, ethoxy propanol, methylethyl ketone etc) monomer of the above-mentioned 2 kinds, polymerization initiator [for example azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis (2 and 4 - dimethyl valeronitrile), azobiscyanovaleric acid or other azo compound, hydrogen peroxide, ammonium persulfate, potassium persulfate or other inorganic peroxide, t-butyl hydroperoxide, benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, cumene hydroperoxide or other organic peroxide] vis-a-vis monomer total amount.

Also as for polymerization temperature which is a one of heavy condition, especially, it is desirable to copolymerize in order to control fact that the alkoxy group which is connected directly to Si atom in monomer of the former reacts when copolymerizing, with low temperature of 40 - 60 deg C extent making use of initiator (Above-mentioned inorganic peroxide and initiator which jointly uses for example acidic sodium sulfite, rongalit, ascorbic acid or other reductant to organic peroxide) of redox system.

【0021】

With illumination directly, when or sensitizing dye (e) is included in photocurable composition, visible light or near

成物中に増感色素(e)が含まれる場合には、増感色素(e)が吸収した可視光または近赤外光エネルギーをエネルギーあるいは電子移動することによって、前記成分(a)を重合反応に付するのに必要なフリーラジカルを生成するものであれば特に限定されない。

【0022】

本発明の光硬化性組成物に好適に含有される光ラジカル発生剤(c)の例としては、2,2'-bis(O-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾールや2,2'-bis(O-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(2,3-ジメトキシフェニル)-1,1'-ビイミダゾール等のビスイミダゾール化合物;

2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジンおよび2-(4'-メトキシ-1'-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン等の2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン化合物;

ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4,4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウム、4-メチル-4'-イソプロピルジフェニルヨードニウム、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウム等と、クロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフルオロメチルスルホネートとを組み合わせたジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールジアゾニウム塩、トリアリールセレノニウム塩やトリアリールホスホニウム塩等のオニウム塩化合物;チタノセンおよびフェロセン等の金属アレーン錯体;ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のベンゾインエーテル化合物;ベンジルアルキルケタール等のケタール化合物;2,2'-ジアロコシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルシクロアセトフェノン等のアセトフェノン化合物;ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ジベンゾスベロン等のベンゾフェノン化合物;チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-アルキルチオキサントンお

infrared light energy which sensitizing dye (e) absorbed the energy or electron transfer it does photoradical generator (c) which is used desirably with this invention, with , Aforementioned component (a) is not limited if it is something which forms free radical which is necessary in order to attach on polymerization reaction, especially.

【0022】

As example of photoradical generator (c) which is contained ideally in photocurable composition of this invention, 2, 2' -bis (O-chlorophenyl) - 4, 4', 5 and 5', -tetra phenyl - 1, 1' -diimidazole and 2, 2' -bis (O-chlorophenyl) - 4, the 4', 5 and 5', -tetrakis (2 and 3 -dimethoxy phenyl) - 1, 1' -diimidazole or other bis imidazole compound;

2, 4 and 6 -tris (trichloromethyl) - 1, 3 and 5 -triazine、 2-methyl-4,6-bis (trichloromethyl) - 1, 3 and 5 -triazine、 2-phenyl-4,6-bis (trichloromethyl) - 1, 3 and 5 -triazine、 2, 4-bis (trichloromethyl) - 6 - (p- methoxyphenyl vinyl) - 1, 3 and 5 -triazine and 2 - (4' -methoxy-1'-naphthyl) - 4 and 6-bis (trichloromethyl) - 1, 3 and 5 -triazine or other 2,4,6-substitution - 1, 3 and 5 -triazine compound;

diphenyl iodonium、4,4'-dichloro diphenyl iodonium、4,4'-dimethoxy diphenyl iodonium、4,4'-di-tert-butyl diphenyl iodonium、4-methyl-4'-isopropyl diphenyl iodonium、3,3'-di nitro diphenyl iodonium etc and, diaryl iodonium salt、triaryl sulfonium salt、diaryl diazonium salt which combines chloride、bromide、tetrafluoroborate、hexafluorophosphate、hexafluoroarsenate、hexafluoroantimonate、tetrakis (pentafluorophenyl) borate、trifluoromethyl sulfonate、triaryl selenonium salt and triaryl phosphonium salt or other onium salt compound; titanocene and ferrocene or other metal arene complex; benzyl、benzoin、benzoin alkyl ether、1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone、2-hydroxy -2- methyl -1- phenyl propane -1-on or other benzoin ether compound; benzyl alkyl ketal or other ketal formation combination ones; 2, 2' -di alkoxy acetophenone、2-hydroxy -2- methyl propiophenone、p-tert-butyl tri chloroacetophenone、p-tert-butyl cyclo acetophenone or other acetophenone compound; benzophenone、tetrachlorobenzophenone、4,4'-dichloro benzophenone、o-benzoyl methyl benzoate、3,3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone、4-benzoyl-4'-methyl diphenylsulfide、di benzo suberone or other benzophenone compound; thioxanthone、2-chloro thioxanthone、2-alkyl thioxanthone and 2 and 4 -dialkyl thioxanthone or other thioxanthone compound; anthraquinone compound; 3,3',4,4'-tetra (tert-butyl peroxy carbonyl) benzophenone or other peroxide; N- phenylglycine、N- (p-chlorophenyl) glycine、N- hydroxyethyl-N- phenylglycine、N- (2-hydroxy-3-methacryloxy propyl)-N- phenylglycine or

よび 2,4-ジアルキルチオキサントン等のチオキサントン化合物;アントラキノン化合物;3,3',4,4'-テトラ(ε-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の過酸化化合物;N-フェニルグリシン、N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-ヒドロキシエチル-N-フェニルグリシン、N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピル)-N-フェニルグリシン等のN-アリールグリシン化合物;2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルアシルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルアシルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド化合物が挙げられる。

本発明において、上記成分(c)は、任意に2種以上を組み合わせて使用してよい。

[0023]

本発明の組成物において、(d)光酸発生剤は、光照射により、直接または必要に応じて添加される増感色素(e)の作用を介して、酸を発生する。

本発明において好適に使用される光酸発生剤の例としては、S. Peter Pappas 著「UV Curing: Science and Technology」;B. Klingert 著「Comments Inorg. Chem.」(109~138 頁、No.3、Vol.7、1998 年);および角岡正弘著「新 UV-EB 硬化技術と応用展開—新しい光触媒—」(第 1 刷(版)、ラドテック研究会発行、69~86 頁、1997 年)等の既知の刊行物に記載されているものが包含されるが、これらに限定されるものではない。

あるいは、本発明の成分(d)としては、上記成分(c)について記載した 2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン化合物、オニウム塩化合物または金属アレーン錯体から選ばれるものも使用できる。

本発明において、上記成分(d)は、任意に2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0024]

本発明の光硬化性組成物は、感度向上を目的として、増感色素(e)を含有してもよい。

ここで、増感色素(e)とは、可視光または近赤外光エネルギーを吸収し、そのエネルギーを前記成分(c)または(d)へエネルギー移動または電子移動するものを意味し、例えば、アゾ色素、アントラキノン色素、ナフトキノ色素、ジアリールおよびトリアリールメタン系色素、シアニン色素、メ

other N-aryl glycine compound;2,4,6-trimethyl benzoyl-biphenyl acyl phosphine oxide、bis you can list (2, 4 and 6 -trimethyl benzoyl) phenyl acyl phosphine oxide or other acyl phosphine oxide compound.

Regarding to this invention, it is possible to use above-mentioned component (c), for option combining 2 kinds or more.

[0023]

In composition of this invention, (d) photo acid generator directly or according to need throughaction of sensitizing dye (e) which is added with illumination , generates acid.

Regarding to this invention, S. Peter Pappas and others work "UV Curing: Science and technology "; B. Klingert and others work "Comments Inorganic Chemistry (0020 - 1669, INOCAJ)" (109 - 138 page, No.3, Vol. 7, 1998 years); and those which are stated in angular Oka Masahiro and others work "New UV-EBcuring technology and applied development— new photocatalyst— " (Vol.1 (Edition), RadTech Technical Committee issue and 69 - 86 page, 1997) or other known publication are included as example of the photo acid generator which is used for ideal, but it is not something which is limited in these.

Or, component of this invention (d) as, 2, 4 and 6 it states concerning the above-mentioned component (c) - substitution - 1, 3 and 5 -triazine compound、onium salt compound or you can use also those which are chosen from metal arene complex.

Regarding to this invention, it is possible to use above-mentioned component (d), for option combining 2 kinds or more.

[0024]

photocurable composition of this invention may contain sensitizing dye (e) with sensitivity improvement as objective.

Here, sensitizing dye (e) with, visible light or near infrared light energy is absorbed, energy aforementioned component (c) or energy transfer or those which electron transfer are done are meant to (d), You can list for example azo dye、anthraquinone dye、naphthoquinone dye、diaryl and triaryl methane dye、cyanine dye、merocyanine dye、fluoran

ロシアニン色素、フルオラン系色素、スクワリリウム系色素、クロコニウム系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、インジゴ系色素、クマリン色素、キナクリドン系色素、キノフタロン系色素、ピロロピロール系色素、ベンゾジフラノン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、キサンテン系色素、スチリル系色素、スピロピラン系色素、スピロオキサジン系色素、フルオレセイン系色素、有機ルテニウム錯体等が挙げられる。

また、前記増感色素としては、既知の刊行物:大河原信ら著「機能性色素」(1992 年、講談社サイエンスエディック)、松岡賢著「色素の化学と応用」(1994 年、大日本図書)および大河原信ら著「色素ハンドブック」(1986 年、講談社)等に記載されている色素がいずれも使用できる。

【0025】

本発明において、特に、光ラジカル発生剤(c)もしくは光酸発生剤(d)としてオニウム塩を用いる場合、J. P. Fouassier 著「Radiation Curing in Polymer Science and Technology -Volume II Photoinitiating Systems- Chapter8, Latest Developments in the Chemistry of Onium Salts」(1993 年、ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLICATION LTD.)に記載されているベンゾインエーテル系開始剤、 α -ヒドロキシアセトフェノン系開始剤、アシルホスフィンオキサイド系開始剤、チタノセン系開始剤等を増感色素(e)として使用することが有効であることがある。

本発明の光硬化性組成物は、増感色素(e)として、対応する波長の光を吸収するように、上記化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上を任意に組み合わせて含有し得る。

【0026】

本発明において、前記光ラジカル発生剤(c)、光酸発生剤(d)および増感色素(e)の配合量は、形成しようとする塗膜の厚さに依存して変化してよい。

すなわち、前記成分(c)および(d)の配合量が少ないと、感度が低くなり、あるいは成分(e)の配合量が少ないと、感度の向上が達成されず、組成物が硬化する時間を短縮することができない。

逆に、前記成分(c)および(d)の配合量、さらに、含まれる場合には成分(e)の配合量が多すぎると、光硬化性組成物としての貯蔵安定性が低下し、形成される塗膜の強度や耐溶媒溶解性が

dye, squarylium dye, croconium dye, pyrylium dye, thiopyrylium dye, phthalocyanine derivative, naphthalocyanine derivative, indigo dye, coumarin dye, quinacridone type dye, quinophthalone type dye, pyrrolopyrrole dye, benzo di フラ non dye, acridine dye, oxazine dye, thiazine dye, xanthene dye, styryl dye, spiropyran dye, spirooxazine dye, fluorescein dye, organoruthenium complex etc.

In addition, known publication: Ogawara, Noboru and others work "functionality dye " (1992, Kodansha Scientific), Matsuoka Ken author "chemistry and application of dye " (1994, main books of Dainichi) and in each case can use dye which is stated in Ogawara, Noboru and others work "Shikiso (Dyestuff) Handbook" (1986, Kodansha Ltd.) etc as aforementioned sensitizing dye.

【0025】

Regarding to this invention, when it uses onium salt especially, photoradical generator (c) or photo acid generator (d) as, benzoin ether initiator, al which is stated in J. P. Fouassier and others work "Radiation Curing in Polymer (0032 - 3861, POLMAG) Science and technology -Volume IIP hotoinitiating Systems- Chapter 8, Latest developments in the Chem istry of OniumS alts " (1993, ELSEVIER APPLIEDS CIE NCEPU BLIC ATION LTD.) -hydroxy acetophenone type initiator, acyl phosphine oxide initiator, titanocene initiator etc you use it is effective sensitizing dye (e) as, is.

photocurable composition of this invention in order to absorb light of the wavelength which corresponds sensitizing dye (e) as, can contain one, two or more kinds which is chosen from above-mentioned compound combining with option.

【0026】

Regarding to this invention, aforementioned photoradical generator (c), photo acid generator (d) and blended amount of sensitizing dye (e) may change depending on thickness of the coating which it tries to form.

When blended amount of namely, aforementioned componenst (c) and (d) is little, sensitivity becomes low, when or blended amount of component (e) is little, improvement of sensitivity is not achieved, time when the composition hardens is shortened is not possible .

When conversely, blended amount, of aforementioned componenst (c) and (d) furthermore, it is included, when blended amount of component (e) is many, shelflife as photocurable composition decreases, intensity and

低下する。

【0027】

本発明の光硬化性組成物には、硬化膜の耐候性を向上させるために、更に、従来既知の紫外線吸収剤(f)(例えば、ベンゾフェノン系、紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系、蓚酸アニリド系、ジシアノアクリレート系、トリアジン系等)を含有させることも可能である。

本発明の組成物中にこのような紫外線吸収剤(f)を含有する場合、紫外線吸収剤の吸収波長域と異なる波長の光で作用する増感色素(e)も含有させることが好ましい。

【0028】

本発明の光硬化性組成物は、組成物全量を100として、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(a)1~99重量%、好ましくは5~50重量%、Si原子に直結したアルコキシ基を少なくとも2つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂(b)1~99重量%、好ましくは5~50重量%、光ラジカル発生剤(c)0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%、および光酸発生剤(d)0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%を含有し得る。

【0029】

また、本発明の光硬化性組成物には、必要に応じて、増感色素(e)を、組成物全量を100として0.01~5重量%、好ましくは0.1~1重量%、および/または紫外線吸収剤(f)を0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%の量で含有してよい。

【0030】

さらに、本発明の光硬化性組成物は、必要に応じて高分子結合剤、熱重合防止剤、可塑剤、着色剤等を併用してよい。

高分子結合剤は、相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性等、種々の改善目的を有するものであり、その目的に応じて適宜選択されてよい。

【0031】

本発明において、前記組成物は、通常の方法で調製されてよい。

例えば、上述の必須成分[(a)~(d)]および任意成分[(e)および/または(f)]をそのまま、もしくは必要に応じて溶媒(例えば、メチルエチルケトン、ア

theresistance solvent solubility of coating which is formed decrease.

【0027】

antiweathering agent of cured film in order to improve, furthermore, also it is possible in photocurable composition of this invention until recently to contain known ultraviolet absorber (f) (for example benzophenone type, ultraviolet absorber, benzotriazole type, oxalic acid anilide type, di cyano acrylate, triazine type etc).

When this kind of ultraviolet absorber (f) is contained in composition of this invention, the sensitizing dye (e) which operates with light of wavelength which differs from the absorption wavelength region of ultraviolet absorber it contains it is desirable.

【0028】

photocurable composition of this invention addition polymerizable compound which possesses ethylenic unsaturated double bond with composition total amount as 100, (a) siloxane compound or vinyl resin which 2 or more possesses alkoxy group which is connected directly to 1 - 99 weight%, preferably 5~50 weight%; Siatom atleast (b) 1 - 99 weight%, preferably 5~50 weight%; photoradical generator (c) 0.1 - 20 weight%, preferably 1~10 weight%; and photo acid generator (d) can contain 0.1 - 20 weight%, preferably 1~10 weight%.

【0029】

In addition, it is possible to photocurable composition of this invention, to contain 0.01 - 5 weight%, preferably 0.1~1 weight%; and/or ultraviolet absorber (f) at quantity of 0.1 - 20 weight%, preferably 0.5~10 weight% according to need, sensitizing dye (e), with composition total amount as 100.

【0030】

Furthermore, photocurable composition of this invention, may jointly use the according to need polymer binder, thermal polymerization inhibitor and plasticizer, colorant etc.

polymer binder, being, something which such as compatibility, film formation property, developing behavior, adhesiveness possesses various improvement objective, may be selected appropriately according to the objective.

【0031】

Regarding to this invention, aforementioned composition may be manufactured with conventional method.

for example above-mentioned essential ingredient [(a) - (d)] and option component [(e) and/or (f)] that way, or it can combine according to need solvent (for example methylethyl

セトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテート等のエステル系溶媒;トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒;メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒;メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒;シクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒)を配合し、冷暗所にて例えば高速攪拌機を使用して混合することにより調製できる。

【0032】

本発明の光硬化性組成物は、通常的手段(例えば、バーコーター、アPLICケーターあるいはスピナー)を用いて、基板上に塗布され、所望により乾燥された後、放射線硬化されて、所望の塗膜を与える。

ここで使用される基板は、本発明の光硬化性組成物から成る塗膜の使用目的に応じて、ガラス板、プラスチックフィルム、紙、セラミックまたは金属等の従来既知の基板から選択され得る。

【0033】

本発明の光硬化性組成物の塗膜は、組成やその放射線露光による硬化条件を変えることにより、光反射防止膜(いわゆる AR フィルム)、光高透過膜またはホログラム記録層として使用され得る。

【0034】

本発明は、第 2 態様として、本発明の光硬化性組成物から成る塗膜を含む、干渉発色または干渉無反射する光干渉膜を提供する。

【0035】

本発明の光硬化性組成物から成る塗膜を、例えば、ガラス板またはフィルムのような光反射性を有する基板上に放射線露光により硬化させて形成すると、普通、塗膜表面付近では、主に、光酸発生剤(d)から発生する酸の作用により、Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも 2 つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂(b)が、および塗膜内部では、主に、光ラジカル発生剤(c)から発生するフリーラジカルの作用によりエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(a)がそれぞれ重合することにより硬化するため、塗膜が 2 層に分離したようになる。

ketone, acetone, cyclohexanone or other ketone solvent; ethylacetate, butyl acetate, ethyleneglycol diacetate or other ester type solvent; toluene, xylene or other aromatic type solvent; methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve or other cellosolve type solvent; methanol, ethanol, propanol or other alcoholic solvent, tetrahydrofuran, dioxane or other ether solvent; dichloromethane, chloroform or other halogen solvent), can use for example high speed stirrer with cold, dark place and it can manufacture by mixing.

【0032】

photocurable composition of this invention coating fabric is done on the substrate making use of conventional means (for example bar coater, applicator or spinner), after being dried by desire, the radiation curing being done, gives desired coating.

substrate which is used here glass sheet, plastic film, paper, ceramic or metal or other can be selected until recently from known substrate according to use objective of the coating which consists of photocurable composition of this invention.

【0033】

coating of photocurable composition of this invention can be used by changing curing condition with composition and radiation exposure, antireflective film (so-called AR film), as the Mitsutaka permeable membrane or hologram recording layer.

【0034】

this invention includes coating which consists of photocurable composition of this invention as second embodiment, optical interference membrane which interference coloration or interference nonreflective is done is offered.

【0035】

Hardening coating which consists of photocurable composition of the this invention, on group board which possesses reflectivity like for example glass sheet or film with radiation exposure, when it forms, normally, near coated surface, mainly, in action of acid which occurs from photo acid generator (d) depending, siloxane compound or vinyl resin (b) which 2 or more possesses alkoxy group which is connected directly to Si atom at least, and inside coating, in order mainly, to harden due to fact that addition polymerizable compound (a) which possesses ethylenic unsaturated double bond with action of free radical which occurs from the photoradical generator (c) polymerizes respectively, reaches point where coating separates into 2 layers.

説明のために、図 1 に断面模式図を示す。

例えば、硬化した塗膜 2 は、成分(b)の硬化層(上層 21)と成分(a)の硬化層(下層 22)の實質上 2 層に相分離しており(図 1)、上層 21 および下層 22 の屈折率 n_1 および n_2 および基板の屈折率 n_3 は互いに相違する場合、この塗膜表面から光線 100 を入射すると、光線 100 は、上層 21 の表面(1)、上層 21 と下層 22 との界面(2)および基板 1 表面(3)の 3 箇所においてそれぞれ反射し、互いに干渉し得る。

ここで、上記 3 箇所からの反射光 101 が互いに干渉により等しい強度を有するためには、先ず、空気の屈折率 n_0 、上層 21 の屈折率 n_1 、下層 22 の屈折率 n_2 および基板 1 の屈折率 n_3 が、下式(1)のような関係になければならない。

【数 1】

$$n_0 = (n_1)^2 \cdot n_3 / (n_2)^2 \quad (1)$$

【0036】

さらに、塗膜 2 を介しての基板 1 からの反射光 101 の合計強度は、塗膜表面 21 からの反射光(1)および上層 21 と下層 22 との界面からの反射光(2)と基板 1 からの反射光(3)との光路差がいずれも 1/2 波長の整数倍であれば、塗膜 2 を介しての基板 1 からの反射光強度が最小限に弱められ、あるいは前記反射光 101 の光路差が互いに波長の整数倍であれば、各光の波面が重なり合って最大となり得る。

前記光の干渉は、硬化した塗膜 2 の光学的厚さ(D)と入射光 100 の波長(λ)との比に依存する。

ここで、塗膜の光学的厚さ D は、塗膜の物理的厚さ d および塗膜の屈折率 n を用いて表されることから、式(2):

【数 2】

$D = d \cdot n = \lambda / 4$ (2) で定義されるように塗膜の厚さ d および屈折率 n をそれぞれ設定すれば、塗膜を介しての基板 1 からの反射光強度は最小限となり得る。

【0037】

すなわち、前記式(1)および(2)に従って、成分(b)が主に硬化した上層 21 と成分(a)が主に硬化した下層 22 の厚さ d_1 および d_2 をそれぞれ調節す

For explaining, cross section schematic diagram is shown in Figure 1.

When for example coating 2 which is hardened cured layer of component (b) (top layer 21) with in 2 layers with respect to substances of cured layer (bottom layer 22) of the component (a) and phase separation has done (Figure 1), as for index of refraction n_3 of index of refraction n_1 and n_2 and substrate of top layer 21 and bottom layer 22 when it differs mutually, incidence does light beam 100 from this coated surface, as for light beam 100, surface of top layer 21 (1), It reflects interface of top layer 21 and bottom layer 22 (2) and in 3 places of substrate 1 surface (3), can interfere respectively mutually.

In order here, reflected light 101 from above-mentioned 3 places to possess equal intensity with interference mutually, first, index of refraction n_2 of the index of refraction n_1 , bottom layer 22 of index of refraction n_0 , top layer 21 of air and index of refraction n_3 of substrate 1, must be in relationship like formula below (1).

[Mathematical Formula 1]

$$n_0 = (n_1)^2 \cdot n_3 / (n_2)^2 \quad (1)$$

[0036]

Furthermore, through coating 2, if reflected light from coating surface layer 21 (1) and the reflected light from interface of top layer 21 and bottom layer 22 (2) with reflected light from substrate 1 (3) with light path difference in each case is integer multiple of half wavelength, coating 2 through, reflected light intensity from substrate 1 in minimum weakening the total intensity of reflected light 101 from substrate 1, Or if light path difference of aforementioned reflected light 101 is integer multiple of wavelength mutually, wave front of each light being agreeable, stacking it can become maximum.

Interference of aforementioned light optical thickness of coating 2 which is hardened (D) with wavelength of incident light 100 (λ) with depends on ratio.

Here, as for optical thickness D of coating, from fact that it is displayed making use of physical thickness d of coating and index of refraction n of the coating, Formula (2):

[Mathematical Formula 2]

As $D = d \cdot n = \lambda / 4$ (2), if thickness d and index of refraction n of the coating are set respectively, through coating, reflected light intensity from the substrate 1 can become minimum.

[0037]

Following namely, aforementioned Formula (1) and to (2), it can function it has done with cured paint film of composition of this invention which as antireflective film with thickness d_1

ることにより、相分離している本発明の組成物の硬化塗膜を反射防止膜として機能させ得る。

このような塗膜は、前記基板から剥離し、単体で、光高透過性フィルムとしても使用され得る。

さらに、上記塗膜は、光反射防止用コーティングとしても機能し得る。

【0038】

逆に、式(II)において、光学的厚さ D が波長の整数倍となると、反射光の強度は、重なり合う干渉によって強められることから、塗膜は、干渉発色膜として機能し得る。

【0039】

すなわち、上層が前記成分(b)の縮合物を含有しおよびその下層が前記成分(a)の重合体を含有し、上層表面からの、前記2層の屈折率の相違によって形成される界面からのおよび前記基板からの各反射光が互いに干渉する、屈折率の異なる上層および下層の2層から成る積層膜として前記塗膜を基板上に供給することで、干渉発色または干渉無反射する光干渉膜としても機能し得る。

【0040】

本発明は、第3態様として、本発明の光硬化性組成物を光照射により硬化させて基板上に形成される塗膜が相分離していない場合、すなわち、図2に示すように、前記塗膜2がグラデーションを成しており、塗膜2内に明確な境界が存在しない場合には、基板1から離れた部位には主に前記成分(b)の縮合物がおよび基板1と隣接する部位には主に前記成分(a)の重合体が局在し、それによって基板1から離れた部位から基板1と隣接する部位に向かって屈折率が徐々に変化し、かつ基板1の屈折率と基板1と隣接する部位の屈折率とをほぼ等しくすることによって、基板1と隣接する部位と基板1とから形成される界面からの光反射(3')を無くすことにより、光高透過膜として使用することができる。

【0041】

さらに、本発明の光硬化性組成物の塗膜に、干渉によって、反射光強度が強め合う領域と弱め合い領域の両者を混在させることにより、体積型ホログラム記録層としての機能を提供でき

of bottom layer 22 which top layer 21 and component (a) which component (b) hardens mainly harden mainly and adjusting the d_2 respectively, phase separation.

This kind of coating peels off from aforementioned substrate, with the unit, as optical high permeability film can be used.

Furthermore, above-mentioned coating can function as light reflection prevention coating.

【0038】

When conversely, optical thickness D becomes integer multiple of wavelength in Formula (II), as for strength of reflected light, stacking from fact that it is strengthened by interference which is agreeable, coating can function as interference coloration film.

【0039】

namely, top layer contains condensate of aforementioned component (b) and and its bottom layer contains polymer of aforementioned component (a), and each reflected light from aforementioned substrate interferes mutually from interface which is formed, with difference of index of refraction of aforementioned 2 layers from top layer surface, By fact that aforementioned coating is supplied on substrate as laminated film which consists of 2 layers of top layer and bottom layer where index of refraction differs, as optical interference membrane which interference coloration or interference nonreflective is done it can function.

【0040】

When as for this invention, as third embodiment, hardening photocurable composition of this invention with illumination, when coating which is formed on the substrate phase separation it has not done, as shown in namely, Figure 2, the aforementioned coating 2 has formed gradation, distinct boundary does not exist inside coating 2, In site which leaves from substrate 1 mainly condensate of the aforementioned component (b) and polymer of aforementioned component (a) localized does mainly to site which is adjacent with substrate 1, index of refraction changes gradually facing toward site which is adjacent with substrate 1 from site which leaves from substrate 1 with that, At same time index of refraction of substrate 1 and index of refraction of site which is adjacent with substrate 1 are made almost equal, you can use by losing light reflection (3') from interface which is formed from site and substrate 1 which are adjacent with substrate 1 by, as the Mitsutaka permeable membrane.

【0041】

Furthermore, in coating of photocurable composition of this invention, by interference, domain reflected light intensity to strengthen to weaken, function by existing together, both of domain as volume type hologram recording layer can

る。

【0042】

例えば、図3に示すような一光束露光法により、反射型ホログラフィック露光を行なう場合、先ず、光源11からの光13を、ミラー12および12'および対物レンズ15等を介して塗膜2表面から入射させる。

塗膜2および基板1を通過した光は、その背後に配置した全反射ミラー12"で全反射した反射光が、再度、基板1裏面から入射する。

この際、入射光と反射光との間で干渉が生じ、光強度の弱い部分(暗部)と強められた部分(明部)から成る干渉縞を有する光が形成される(図4(A))。

ここで、光ラジカル発生剤(c)として、上記光の干渉縞の波長域で感光するものを使用し、光酸発生剤(d)として前記波長域で感光しないものを使用すると、明部では、光ラジカル発生剤から発生したフリーラジカルの作用により、成分(a)のみが硬化する。

次に、硬化した成分(a)の硬化収縮により、明部中の未反応成分(b)が排出される。

このとき、暗部と明部の間で前記成分(a)の濃度勾配が生じ、成分(a)が拡散移動によって暗部から明部に移動する。

移動した成分(a)は、上述と同様に重合され、これを繰り返すことによって、明部に硬化した成分(a)濃度の高い層が形成される。

暗部では、光強度が弱いため、フリーラジカルまたは酸が発生できず、そのため、残存する少量の成分(a)および残存する成分(b)はいずれも重合するに至らない。

【0043】

露光後、キセノンランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、ハロゲンランプ等の、光酸発生剤(d)の感光する波長域の光を発生する光源により全面露光するか、あるいは体積型ホログラム記録層を熱源または赤外線発生装置等の使用により加熱処理に付すことにより、未硬化の暗部において、光酸発生剤(d)から発生した酸の作用により成分(b)が重合するとともに、残存する光ラジカル発生剤(c)から発生した

be offered.

【0042】

When it exposes reflective type holographic with one kind of light flux exposure method which is shown in the for example Figure 3, first, light 13 from light source 11, through mirror 12 and 12' and objective lens 15 etc, incidence it does from coating 2 surface.

With completely reflecting mirror 12" which is arranged in backside reflected light which the total reflection is done, for second time, incidence does light which passes coating 2 and substrate 1, from substrate 1 back surface.

In this case, interference occurs between incident light and reflected light, the portion where light intensity is weak (dark part) with light which possesses the interference fringe which consists of portion (light part) which was strengthened is formed (Figure 4 (A)).

Here, those which are exposed to light with wavelength region of interference fringe of above-mentioned light photoradical generator (c) as, are used, when those which are not exposed to light with aforementioned wavelength region photo acid generator (d) as are used, with light part, only component (a) hardens with action of the free radical which occurs from photoradical generator.

Next, unreacted component (b) in light part is discharged by cure shrinkage of component (a) which is hardened.

This time, concentration gradient of aforementioned component (a) occurs between the dark part and light part, component (a) is diffusive migration and from dark part it moves to light part.

component (a) which it moved is polymerized in same way as the description above, repeats this layer where component (a) concentration which is hardened in light part with, is high is formed.

Because light intensity is weak, free radical or acid not be able to occur with dark part, because of that, component of trace which remains (a) or component (b) which remains polymerizing none reaches point of.

【0043】

After exposing, as entire surface it exposes with light source which generates light of wavelength region where xenon lamp, high pressure mercury lamp, low pressure mercury lamp, metal halide lamp, halogen lamp or other, photo acid generator (d) is exposed to light, or it attaches on heat treatment, with heat source or infrared light generator or other use component (b) polymerizes volume type hologram recording layer with action of acid which occurs from photo acid generator (d) due to especially, in uncured dark part, It

フリーラジカル作用により、残存している少量の成分(a)も硬化する。

こうして、塗膜内では、主に成分(a)から成る領域: α (屈折率= n_x) および主に成分(b)から成る領域: β (屈折率= n_y) の間で屈折率変調が生じて、ホログラムが記録される(図 4(B))。

[0044]

本発明の光硬化性組成物の塗膜の膜厚は、通常、0.05~100 μm の範囲であってよく、前記用途(反射防止膜、高透過性フィルムまたはホログラム記録層としての使用)に依存して変化してよい。

例えば、光反射防止膜として使用する場合は、0.05~2.00 μm の範囲; 光高透過膜として使用する場合は、0.05~100 μm の範囲; またはホログラム記録層として使用する場合は、1~100 μm の範囲であってよい。

[0045]

前記塗膜上には、その表面保護のために、公知の技術に従って、例えば、剥離可能な透明カバーシートや、酸素透過性の小さい口ウ状物質、水溶性またはアルカリ可溶性ポリマー等から選ばれる被覆層を設けてもよい。

このような被覆層は、前記塗膜を硬化させた後または乾燥させた後に形成されてよいが、前記塗膜の光学的特徴および作用を阻害しないことが要求される。

前記被覆層の厚さは、1~100 μm の範囲であることが好ましい。

[0046]

本発明の光硬化性組成物を硬化するために使用する光源は、前記組成物が感光し得る波長、すなわち、紫外線から赤外線までの波長の光を発光するものであれば特に限定されず、例えば、アルゴンレーザー、ヘリウム-カドミウムレーザー、ヘリウム-ネオンレーザーおよびクリプトンレーザー等のエキシマレーザーや半導体レーザー等のレーザー類、または超高压水銀灯、高压水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等の可視光域または紫外線領域の波長を発生する汎用の光源が挙げられる。

[0047]

hardens also component (a) of trace which has remained with the action of free radical which occurs from photoradical generator (c) which remains.

In this way, inside coating, domain: α which consists of the component (a) mainly (index of refraction= n_x) and index of refraction modulation occurring between domain: β (index of refraction= n_y) which consists of component (b) mainly, hologram is recorded (Figure 4 (B)).

[0044]

film thickness of coating of photocurable composition of this invention, of usually, may be range 0.05 - 100; μm , depending on the aforementioned application (Use as antireflective film, high permeability film or hologram recording layer), to change is possible.

When you use, as for example antireflective film when you use, range of 0.05 - 2.00; μm ; as Mitsutaka permeable membrane when you use, range of 0.05 - 100; μm ; or as hologram recording layer it is possible to be a range of 1 - 100; μm .

[0045]

Because of surface protection, following to known technology, for example peelable transparent cover sheet and it is possible to provide coating layer which is chosen from wax state substance, water solubility or the alkali solubility polymer etc where oxygen permeability is small on aforementioned coating.

This kind of coating layer may be formed aforementioned coating after hardening or after drying, but optical feature or action of the aforementioned coating inhibition are not done, it is required.

thickness of aforementioned coating layer is range of 1 - 100; μm , it is desirable.

[0046]

If light source which is used in order to harden photocurable composition of this invention is something which light of wavelength to infrared light emitting is done from wavelength, namely, ultraviolet light where aforementioned composition can be exposed to light, especially it is not limited, for example argon laser, helium-cadmium laser, helium-neon laser and krypton laser or other excimer laser and semiconductor laser or other laser or it can list common light source which generates ultrahigh pressure mercury lamp, high pressure mercury lamp, medium pressure mercury lamp, low pressure mercury lamp, metal halide lamp, halogen lamp, xenon lamp, tungsten lamp or other visible light region or the ultraviolet light domain wavelength.

[0047]

本発明の光硬化性組成物は、放射線硬化型塗料、光学フィルムあるいはホログラム記録材料等の用途に好適に使用できる。

【0048】

【実施例】

実施例 1

表 1 に示す組成を表示した配合量で混合し、攪拌した後、濾過することにより、光硬化性組成物を調製した。

この光硬化性組成物を、バーコーター#20 を用いて隠蔽率測定紙(JIS K 5400 に準ずるもの;太佑機械株式会社製)上に膜厚 20 μ m で塗布して試験板を作成した。

【0049】

【表 1】

(重量部)						
組成	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
成分(a)						
リポキシVR-77 ¹⁾	750	750	750	750	—	750
A-TMM-3L ²⁾	2250	2250	2250	2250	—	2250
N-ビニルホルムアミド ³⁾	500	500	500	500	—	500
MEGAFAC F-177 ⁴⁾	30	30	30	30	30	30
成分(b)						
MS-51 ⁵⁾	3000	3000	3000	—	3000	—
成分(c)						
RHODORSIL	366	366	366	366	366	366
PHOTOINITIATOR2074 ⁶⁾						
イルガキュア-819 ⁷⁾	12	—	—	12	12	—
成分(e)						
エリスロシン	—	21	21	—	—	21
成分(f)						
TINUBIN350 ⁸⁾	—	—	120	—	—	120

【0050】

表中、

1):リポキシ VR-77;昭和高分子株式会社製、ビスフェノール A 型エポキシアクリレート、エポキ

You can use photocurable composition of this invention, for ideal in radiation-cured type paint, optical film or hologram recording material or other application.

【0048】

[Working Example(s)]

Working Example 1

It mixed with blended amount which indicates composition which is shown in Table 1, after agitating, it manufactured photocurable composition by filtering.

On hiding power measurement paper (Those which correspond to JIS K 5400; it is thick Yuu machine KK make) coating fabric doing with film thickness 20 μ m this photocurable composition, making use of bar coater#20, it drew up test plate.

【0049】

[Table 1]

【0050】

in the table,

1):Ripoxyl VR-77; Showa Highpolymer Co. Ltd. (DB 69-069-1779) make, bisphenol A type epoxy acrylate,

シ当量 180;

2):A-TMM-3L;新中村化学株式会社製、テトラメチロールメタントリアクリレート;

3):N-ビニルホルムアミド;

4):MEGAFAC F-177;大日本インキ化学工業株式会社製、フッ素系非イオン型界面活性剤;

5):MS-51;三菱化学株式会社製、ポリメトキシポリシロキサン(数平均分子量 557);

6):RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074;ローヌ・プーラン株式会社製、トリルクルミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート;

7):イルガキュア-819;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド;および

8):TINUBIN350;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-(tert-ブチル))-ベンゾトリアゾール

を表し、また、各成分は以下の意味を表す。

成分(a):エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、

成分(b):Si 原子に直結したアルコキシ基を少なくとも 2 つ以上有するシロキサン化合物またはビニル系樹脂、

成分(c):光ラジカル発生剤、

成分(d):光酸発生剤、

成分(e):増感色素、および

成分(f):紫外線吸収剤。

【0051】

評価試験

酸素存在雰囲気下において、前記試験板上 10cm の距離から UV 光源:メタルハライドランプ MB500N(日本電池株式会社製、80W/cm タイプ)を用いて 3 秒間光照射した。

光照射後、前記組成物塗膜の表面硬化性を、指触試験とキシレンラビング試験の 2 種類の方法で試験した。

I)指触試験

光照射後の試験板上の塗膜を、指で触れた結果を、以下の評価基準に照らして評価した。

epoxy equivalent 180;

2):A-TMM-3L; Shinnakamura Kagaku Kogyo K.K. (DB 69-375-3865) KK make, tetra methylol methane triacrylate;

3):N- vinyl formamide;

4):MEGA FACF-177; Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make, fluorine type nonionic surfactant;

5):MS-51; Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make, poly methoxy polysiloxane (number-average molecular weight 557);

6):RHODORSILPH OTOINITIATOR 2074; Rhone-Poulenc KK make and tolyl cumyl iodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate;

7):Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals KK make, and bis (2, 4 and 6 -trimethyl benzoyl) -phenyl phosphine oxide; and

8):TINUBIN350; Ciba Specialty Chemicals KK make ultraviolet absorber、 2- (2' -hydroxy-3',5'-di- (t- butyl)) -benzotriazole

You display, in addition, each component displays meaning below.

addition polymerizable compound、 which possesses component (a):ethylenic unsaturated double bond

siloxane compound or vinyl resin、 which 2 or more possesses alkoxy group which isconnected directly to component (b):Siatom at least

component (c):photoradical generator、

component (d):photo acid generator、

component (e):sensitizing dye、 and

component (f):ultraviolet absorber。

【0051】

test

3 second illumination it did in under oxygen-containing atmosphere, making use of UV light source:metal halide lamp MB 500N (Japan Storage Battery Co. Ltd. (DB 69-053-6115) make, 80 W/cm type) from distance of 10 cm on aforementioned test plate.

After illumination, surface curing property of aforementioned composition coating, was testedwith method of 2 kinds of finger contact test and xylene rubbing test.

I)finger contact test

Illuminating result of touching coating on test plate after the illumination, with finger, in evaluation standard below,

果を、以下の評価基準に照らして評価した。

結果を表 2 に示す。

評価基準;

○:塗膜表面は完全に硬化し、内部からの未反応モノマーのブリードも生じなかった。

△:塗膜表面は完全に硬化しているが、指触により、内部から未反応モノマーのブリードが発生する。

×:塗膜表面が未硬化である。

II)キシレンラビング試験

照射後、試験板の塗膜表面上を、キシレンを含ませたネル製の布を用いてラビングし、試験紙表面が露出するまでのラビング回数を数えた。

結果を表 2 に示す。

【0052】

実施例 2 および 3 および比較例 1~3

表 1 に示す組成および配合量を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして各光硬化性組成物を調製し、それらを用いて作製した試験板について指触試験とキシレンラビング試験評価試験を行った。

ただし、実施例 2 および 3 および比較例 3 では、光源としてハロゲンランプ(BEAMAX 社製、100V/200W タイプ)を用い、酸素存在雰囲気下において、試験板の塗膜表面から 10cm 上から 5 分間照射した。

光源の光強度は、700nm 光において 10mW/cm² であった。

【0053】

【表 2】

評価試験	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
指触試験	○	○	○	△	—*	×
キシレンラビング試験 (ラビング回数)	≥50	≥50	40	10	—*	2

*:塗膜にひび割れが発生していたため、試験を行なわなかった。

上記表 2 の結果より、本発明の光硬化性組成物である実施例 1~3 はいずれも、UV または

evaluation it did.

Result is shown in Table 2.

evaluation standard;

It hardened ○:coated surface completely, either bleed of unreacted monomer from the internal did not occur.

It hardens △:coated surface completely, but bleed of unreacted monomer occurs from internal due to finger contact .

X: coated surface is uncured.

II)xylene rubbing test

After illumination and on coated surface of test plate, until rubbing it does making use of fabric of flannel make which makes xylene include, test paper surface exposes, it counted rubbing number of times.

Result is shown in Table 2.

[0052]

Working Examples 2 and 3 and Comparative Example 1~3

Other than thing which uses composition and blended amount which are shown in Table 1, each photocurable composition was manufactured to similar to Working Example 1, finger contact test and xylene rubbing test test were done concerning test plate which is produced making use of those.

However, with Working Examples 2 and 3 and Comparative Example 3, as light source from coated surface of test plate 5 min illumination it did from on 10 cm making use of halogen lamp (BEA MAX supplied, 100V/200W type), in under oxygen-containing atmosphere.

light intensity of light source was 10 mW/cm² in 700 nm lights.

[0053]

[Table 2]

Because crack occurred in *:coating, it did not test.

From result of above-mentioned Table 2, Working Example 1~3 which is a photocurable composition of this invention in

700nm 付近の可視光の照射により良好な表面硬化性を与える塗膜を形成し得ることが分かる。

【0054】

実施例 4

表 3 に示す組成および配合量を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして光硬化性組成物を調製した。

前記光硬化性組成物を、75 μ m の PET フィルム (ルミラー T タイプ; 東レ株式会社製) の片面上に、アプリケーターを用いて 1 mL ギャップで塗布した後、90 deg C において 5 分間乾燥させることにより、試料フィルムを作製した。

得られた試料フィルムの塗膜形成面に、酸素存在雰囲気下において、高圧水銀灯 (日本電池株式会社製) を用いて露光量 2 J/cm² で光照射した。

光照射後の試料フィルムについての 550nm における透過率を、分光光度計 MCPD-3000 (大塚電子株式会社製) で測定した。

測定用光線は、前記試料フィルム上の塗膜面に対し 0 度で入射させた。

また、対照試料として、塗膜を形成していない PET フィルムの透過率も同様にして測定した。

測定結果を表 3 に示す。

【0055】

比較例 4 および 5

表 3 に示す組成および配合量に従って光硬化性組成物を調製したこと以外は、上記実施例 4 と同様にして、試料フィルムを作製し、その透過率を測定した。

結果を表 3 に示す。

【0056】

【表 3】

each case, can form coating which gives satisfactory surface curing property UV or with lighting of visible light of 700 nm vicinity, understands .

[0054]

Working Example 4

Other than thing which uses composition and blended amount which are shown in Table 3, photocurable composition was manufactured to similar to Working Example 1.

Aforementioned photocurable composition, on one surface of PET film (Lumirror T type; Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) make) of 75 μ m, making use of applicator sample film was produced 5 min by drying coating fabric after doing, in 90 deg C with 1 mL gap.

To paint film formation aspect of sample film which it acquires, illumination it did with exposure dose 2 J/cm² in under oxygen-containing atmosphere, making use of high pressure mercury lamp (Japan Storage Battery Co. Ltd. (DB 69-053-6115) make).

Concerning sample film after illumination transmittance in 550 nm, was measured with spectrophotometer MCP D-3000 (Otsuka Electronics Co., Ltd. make).

Incidence it did measurement light beam, with 0 degrees vis-a-vis paint film surface on the aforementioned sample film.

In addition, it measured transmittance of PET film which does not form coating as control sample, in same way.

measurement result is shown in Table 3.

[0055]

Comparative Example 4 and 5

Following to composition and blended amount which are shown in Table 3, other than thing which manufactures photocurable composition, it produced sample film to similar to above-mentioned Working Example 4, measured transmittance.

Result is shown in Table 3.

[0056]

[Table 3]

(重量部)				
	対照試料	実施例4	比較例4	比較例5
光 硬 化 性 組 成 物				
成分(a)				
R712 ¹⁾	—	100	100	—
成分(b)				
MS-51 ²⁾	—	100	—	100
成分(c)				
ジフェニルエーテル	—	5	5	5
トリフルオロメチルエーテル	—	50	50	50
メタノール	—	50	50	50
メチルエチルケトン	—	50	50	50
評 価 結 果				
550nmでの透過率(%)	87.1	89.2	—	—*

*:塗膜にひび割れが発生していたため、試験を行なわなかった。

上記表 3 中の符号 ¹⁾R712 は、日本化薬株式会社製、ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)メタンを表す。

また、表 3 中の符号 ²⁾MS-51(三菱化学株式会社製)、および成分(a)、(b)、(c)および(d)はいずれも、前記実施例 1 で使用したものと同様の意味を表す。

【0057】

表 3 の結果より、本発明の光硬化性組成物は良好な硬化塗膜を与え、更には、塗膜を形成していない対照試料に比べて高い透過率を提供することが分かる。

【0058】

実施例 5

【表 4】

組 成					配合量(重量部)	
composition					blended amount (parts by weight)	
成分(a);						

Because crack occurred in *:coating, it did not test.

symbol ¹⁾R712 in above-mentioned Table 3, Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make, displays bis (4 -acryloxy diethoxy phenyl) methane.

In addition, symbol ²⁾MS-51 in Table 3 (Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make), and component (a), (b), (c) and (d) in each case, displays meaning of being similar to those which are used with aforementioned Working Example 1.

【0057】

From result of Table 3, photocurable composition of this invention gives the satisfactory cured paint film, furthermore, offers high transmittance understands in comparison with control sample which does not form coating.

【0058】

Working Example 5

[Table 4]

component (a);							
R712(日本化薬株式会社製)1)							300
R712 (Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make) 1)							300
成分(b);							
component (b);							
MS-51(三菱化学株式会社製)2)							500
MS - 51 (Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make) 2)							500
成分(c);							
component (c);							
3,9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2,2'-							5
3 and 9 -diethyl-3'-carboxymethyl-2,2'-							5
チアーカルボシアニン、ヨウ素塩							
thia - carbocyanine、 iodine salt							
ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート 50							
diphenyl iodonium trifluoromethane sulfonate 50							
高分子結合剤;							
polymer binder;							
メチルメタクリレート／エチルアクリレート共重合体							200
methyl methacrylate/ethyl acrylate copolymer							200
(共重合比=20/80)							
(copolymerization ratio=20/80)							
溶媒;							
solvent;							
n-ブタノール						1000	

n- butanol						1000
メチルイソブチルケトン						1000
methyl isobutyl ketone						1000

【0059】

上記表中、符号 ¹R712(日本化薬株式会社製)および ²MS-51(三菱化学株式会社製)はいずれも、実施例 1 および 4 と同様の意味を表す。

【0060】

上記組成を表示した配合量で混合し、攪拌した後、濾過することにより、光硬化性組成物を調製した。

光硬化性組成物をアプリケータを使用して 16cm × 16cm のガラス基板に塗布し、90 deg C で 5 分間乾燥させて塗膜を形成した。

更にその上に、厚さ 75 μm の PET フィルム(ルミラー T タイプ、東レ株式会社製)をラミネートし、次いで 3cm × 4cm の寸法に切断して、試験板とした。

【0061】

得られた試験板に、一光束露光法により、反射型ホログラフィック露光を行なった。

ここで、一光束露光法による反射型ホログラフィック露光法の概略を、図 3 を参照して説明する。

まず、光源としてアルゴンイオンレーザー 11(発光波長=514nm)を用い、これからのレーザー光 13 を全反射ミラー 12 および 12' を介して対物レンズ 15 に集光する。

集光した光を、レンズ 14 を介して前記試験板 10 の PET フィルム 3 表面から露光する。

PET フィルム 3、塗膜 2 およびガラス基板 1 を通過した光は、その背後に配置した全反射ミラー 12"により全反射し、再度、試験板 10 のガラス基板 1 側から入射する。

この際、PET フィルム 3 側から入射したレーザー光と、ガラス基板 1 側から再入射したレーザー光との干渉により干渉縞を有する光が形成される。

【0059】

Above-mentioned in the table, symbol ¹R712 (Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make) and ²MS-51 (Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make) in each case, displays meaning of being similar to Working Example 1 and 4.

【0060】

It mixed with blended amount which indicates above-mentioned composition, after agitating, it manufactured photocurable composition by filtering.

Using applicator, coating fabric it did photocurable composition in the glass substrate of 16 cm X 16 cm, 5 min dried with 90 deg C and formed coating.

Furthermore on that, it laminated PET film (Lumirror T type, Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) make) of thickness 75 μm, cut off next in dimension of 3 cm X 4 cm, made test plate.

【0061】

In test plate which it acquires, it exposed reflective type holographic with one light flux exposure method .

Here, outline of reflective type holographic exposure method, referring to Figure 3 with one light flux exposure method , you explain.

First, future, laser light 13 through completely reflecting mirror 12 and 12', light collection is done in objective lens 15 making use of argon ion laser 11 (light emitting wave length = 514 nm) as light source.

Light which light collection is done, through lens 14, it exposes from PET film 3 surface of aforementioned test plate 10.

total reflection it does light which passes PET film 3, coating 2 and glass substrate 1, with completely reflecting mirror 12" which is arranged in backside, for second time, incidence does from glass substrate 1 side of test plate 10.

In this case, light which possesses interference fringe from PET film 3 side with interference of laser light which incidence is done and reentry the laser light which is shot from glass substrate 1 side is formed.

この干渉縞に対応して塗膜 2 を硬化することにより、所望のホログラムが記録される。

【0062】

本実施例におけるホログラフィック露光では、アルゴンイオンレーザーから発光するレーザー光の強度を $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$ に設定し、その光を試験板に 30 秒間露光した。

照射後の試料板は、高圧水銀灯(日本電池社製、FL-1001-2)を用いて露光量 $8\text{J}/\text{cm}^2$ で後露光して完全に硬化することにより、ホログラム記録を完了した。

次に、大塚電子株式会社製分光光度計 MCPD-3000 を用いて試験板の透過スペクトルを測定し、それより回折効率を算出した。

透過スペクトルの測定は、試験板の PET フィルムおよびホログラム記録面に、その面の法線方向から測定光を照射して行なった。

その結果、前記試験板におけるホログラムの回折効率は約 80% であった。

【0063】

本実施例において、塗膜は、ホログラム露光時の干渉光の明部(すなわち、光強度の強い部分)に相当する露光部位では主に、成分(c)として含有されるラジカル発生剤から発生したフリーラジカルの作用により、成分(a)がラジカル重合を生じ、また暗部(光強度の弱い部分)に相当する露光部位では主に、成分(c)として含有される光酸発生剤から発生した酸の作用により、成分(b)の加水分解が生じてシラノール基が発生し、その後、シラノール基の縮合により硬化し得ると考えられる。

その結果、塗膜の明・暗部相当部位間では、硬化し得る主要成分の相違による屈折率差が生じて、ホログラム記録が発現するものと考えられる。

【0064】

【発明の効果】

本発明の光硬化性組成物は、酸素によって表面硬化性が阻害されず、また、迅速な内部硬化性を特徴とするため、光照射後に内部から表面への未反応成分のブリードが発生しない。

従って、本発明の光硬化性組成物を用いること

Corresponding to this interference fringe, desired hologram is recorded by hardening the coating 2.

【0062】

With holographic exposure in this working example, strength of laser light which the light emitting is done was set to $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$ from argon ion laser, light 30 second was exposed to test plate.

sample sheet after irradiating post-exposure doing with exposure dose $8\text{J}/\text{cm}^2$ making use of high pressure mercury lamp (Japan Storage Battery Co. Ltd. (DB 69-053-6115) supplied, FL-100 1-2), completed hologram recording by hardening completely.

Next, transmission spectrum of test plate was measured making use of Otsuka Electronics Co., Ltd. make spectrophotometer MCP D-3000, diffraction efficiency was calculated from that.

It measured transmission spectrum, irradiating measurement light to PET film and the hologram recording aspect of test plate, from normal direction of that aspect.

As a result, diffraction efficiency of hologram in aforementioned test plate approximately was 80%.

【0063】

In this working example, at exposed part rank where as for coating, at exposed part rank which is suitable to light part (portion where namely, light intensity is strong) of interfering light at time of hologram exposure mainly, component (a) causes radical polymerization component (c) as due to action of free radical which occurs from photoradical generator which is contained, in addition is suitable to dark part (portion where light intensity is weak) mainly, hydrolysis of component (b) occurring component (c) as due to action of acid which occurs from photo acid generator which is contained, it is thought that silanol group occurs, can harden after that, with the condensation of silanol group.

As a result, between discernment *dark part suitable site of the coating, refractive index difference occurring with difference of main component which it can harden, it is thought thing which hologram recording reveals.

【0064】

【Effects of the Invention】

As for photocurable composition of this invention, surface curing property inhibition is not done with oxygen, in addition, in order to designate quick internal curability as feature, after illumination bleed of unreacted component to surface does not occur from internal.

Therefore, by using photocurable composition of this

により、酸素存在雰囲気下においても薄膜形成が可能である。

本発明の光硬化性組成物から得られる塗膜は、優れた光学的性質を発現し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】

相分離して硬化した本発明の光硬化性組成物の塗膜において、入射した光線が反射する様子を表す模式的な断面図である。

【図2】

相分離していない本発明の光硬化性組成物の硬化した塗膜において、入射した光線が反射する様子を表す模式的な断面図である。

【図3】

一光束露光法による反射型ホログラフィック露光法の模式的な断面図である。

【図4】

本発明の光硬化性組成物の塗膜をホログラム露光するための干渉光の強度を表すグラフ、およびその干渉光を用いて露光されたホログラム記録層の模式的な断面図を表す。

【符号の説明】

1
ガラス基板
10
試験板
100
入射光
101
反射光
102
透過光
11
アルゴンイオンレーザー
12
全反射ミラー

invention, in under the oxygen-containing atmosphere thin film formation is possible.

coating which is acquired from photocurable composition of this invention can reveal optical property which is superior.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

phase separation doing, it is a schematic sectional view which displays circumstances which light beam which incidence is done are reflected in coating of the photocurable composition of this invention which it hardens.

[Figure 2]

It is a schematic sectional view which displays circumstances which light beam which incidence is done are reflected in coating which photocurable composition of this invention which phase separation has not been done hardens.

[Figure 3]

It is a schematic sectional view of reflective type holographic exposure method with 1 light flux exposure method .

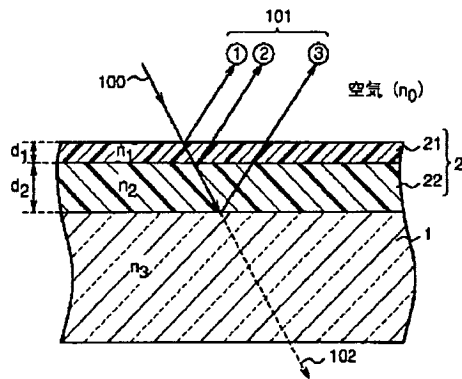
[Figure 4]

schematic sectional view of hologram recording layer which is exposed making use of graph, and its interfering light which display strength of interfering light in order the hologram to expose coating of photocurable composition of this invention is displayed.

[Explanation of Symbols in Drawings]

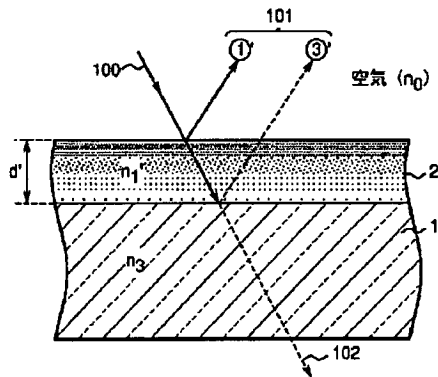
1
glass substrate
10
test plate
100
incident light
101
reflected light
102
transmitted light
11
argon ion laser
12
completely reflecting mirror

12'	12'
全反射ミラー	completely reflecting mirror
12"	12"
全反射ミラー	completely reflecting mirror
13	13
レーザー光	laser light
14	14
レンズ	lens
15	15
対物レンズ	objective lens
2	2
光硬化性組成物の塗膜	coating of photocurable composition
21	21
塗膜上層	coating top layer
21'	21 '
塗膜上層	coating top layer
22	22
塗膜下層	coating bottom layer
22'	22 '
塗膜下層	coating bottom layer
2'	2 '
光硬化性組成物の塗膜	coating of photocurable composition
3	3
PET フィルム	PET film
Drawings	
【図1】	[Figure 1]



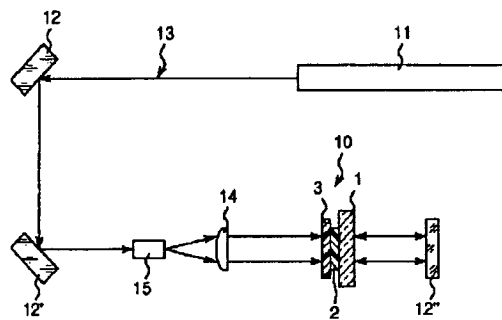
【図2】

[Figure 2]



【図3】

[Figure 3]



【図4】

[Figure 4]

